

PRODUCTION OF HEMATITE PARTICLES

Patent number: JP7089732
Publication date: 1995-04-04
Inventor: NAKAMURA TATSUYA
Applicant: TODA KOGYO CORP
Classification:
- **international:** (IPC1-7): C01G49/06
- **european:**
Application number: JP19930259334 19930921
Priority number(s): JP19930259334 19930921

Report a data error here

Abstract of JP7089732

PURPOSE: To industrially obtain hematite particles excellent in dispersibility by easily recovering single-dispersed hematite particles very difficult to separate by filtration and to wash and enhancing yield. CONSTITUTION: A chelating agent having coordinating ability is added to highly acidic reactive mother liquor contg. hematite particles formed in a single- dispersed state, they are mixed at >=pH7, stirred and filtered to separate the particles and the objective hematite particles are obtd. by washing the separated particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 89732

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 4 日

(51) Int.Cl.⁶
C01G 49/06

識別記号 庁内整理番号
A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 259334

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 9 月 21 日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町 7 番 1 号

(72) 発明者 中村 龍哉

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号 戸

田工業株式会社 創造センター内

(54) 【発明の名称】 ヘマタイト粒子粉末の製造法

(57) 【要約】

【目的】 濾別、水洗が極めて困難である単分散状態にあるヘマタイト粒子を容易に回収して収率を向上させることにより分散性に優れたヘマタイト粒子粉末を工業的に得られる製造法を提供する。

【構成】 ヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液に配位能を有するキレート剤を添加し、pH 7 以上で混合攪拌した後、濾別、水洗することによりヘマタイト粒子粉末を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液に配位能を有するキレート剤を添加し、pH 7以上で混合攪拌した後、濾別、水洗することを特徴とするヘマタイト粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、強酸性であることにより反応母液中に含まれる未反応の Fe^{3+} に起因して濾別、水洗が極めて困難である単分散状態にあるヘマタイト粒子を反応母液から容易に回収して収率を向上させることにより分散性に優れたヘマタイト粒子粉末を工業的、経済的に有利に提供することを目的とする。

【0002】 本発明によって製造されるヘマタイト粒子粉末の主な用途は、塗料用赤色顔料粉末、ゴム・プラスチック用着色剤、磁性粒子粉末用出発原料等である。

【0003】

【従来の技術】 ヘマタイト粒子粉末は、赤色を呈している為、塗料用顔料粉末として広く使用されており、また、ゴム・プラスチックの着色剤としても使用されている。

【0004】 更に、ヘマタイト粒子粉末は、磁気記録用又は静電複写用磁性粒子粉末を製造する際の出発原料としても使用されている。即ち、マグネタイト粒子粉末、マグヘマイト粒子粉末等の磁性粒子粉末は、ヘマタイト粒子粉末を還元するか、又は必要により更に酸化することにより製造されている。

【0005】 上述した通り、ヘマタイト粒子粉末は、様々な分野で使用されているが、いずれの分野においても共通して要求されている特性は、分散性が優れていることであり、このようなヘマタイト粒子粉末としては、粒度が均齊であり、且つ、個々の粒子が独立していることが必要である。即ち、塗料の製造においては塗料化に際して、ゴム・プラスチックの着色においては混練に際してヘマタイト粒子粉末を均一、且つ、容易に分散させが必要である。

【0006】 また、磁気記録媒体の製造においてはベースフィルム上に塗布する磁性塗料の製造に際して、静電複写用の磁性トナーの製造においては樹脂への混練に際して、磁性粒子粉末を均一、且つ、容易に分散させが必要であり、その為には出発原料であるヘマタイト粒子粉末が均一、且つ、容易に分散するものであることが必要である。

【0007】 従来、粒度が均齊であり、個々の粒子が独立しているヘマタイト粒子粉末の製造法としては、例えば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 HNO_3 、 FeCl_3 、 HCl 及び $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 HClO_4 のいずれかの系の水溶液を水熱処理する方法(ジャーナル・オブ・コロイド・アンド・インターフェイス・サイエンス (Journal of Colloid and Interf-

ace Science) 第63巻第3号(1978年)の第509~524頁)、 $\beta\text{-FeOOH}$ を含む水性懸濁液にアルカリ性水溶液を添加してpH 8以上の水性懸濁液とし、次いで、該水性懸濁液に塩酸を添加して前記 $\beta\text{-FeOOH}$ を含むpH 7以下の水性懸濁液とした後、該水性懸濁液を100~130℃の温度範囲で水熱処理することにより粒状ヘマタイト粒子を生成させる方法(特開昭63-156019号公報、特開平1-226740号公報)及び $\beta\text{-FeOOH}$ を水懸濁液にアルカリ性水溶液を添加してpH 8以上の水性懸濁液とし、次いで、該水性懸濁液に塩酸を添加して得られた前記 $\beta\text{-FeOOH}$ を含むpH 7以下の水性懸濁液に、当該懸濁液中の Fe^{3+} に対しP換算で0.1~2.0原子%のリン化合物を添加した後、100~130℃の温度範囲で水熱処理することにより針状ヘマタイト粒子粉末を生成させる方法(特開昭63-162535号公報)等が知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 粒度が均齊であり、且つ、個々の粒子が独立しているヘマタイト粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出公知の製造方法による場合、反応母液中に生成しているヘマタイト粒子は、個々の粒子が独立している、所謂、単分散状態にあるため、濾布を用いる常法により、反応母液からヘマタイト粒子を濾別、水洗すると濾布漏れを生じ、回収することが困難であった。

【0009】 そこで、ヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液にアルカリ水溶液を添加して反応母液のpHを中性付近に調整することにより単分散状態のヘマタイト粒子を凝集させ、濾別することも試みられているが、強酸性溶液中に溶解して存在する未反応 Fe^{3+} と添加したアルカリ水溶液とが反応して生成する水酸化第二鉄コロイドが不純物として生成てくる。

【0010】 遠心分離機を用いてヘマタイト粒子を分離回収する方法もあるが工業的、経済的ではなく、回収率も未だ十分とは言い難いものであった。

【0011】 そこで、本発明は、単分散状態のヘマタイト粒子粉末を反応母液から容易に回収して収率を向上させることにより、分散性に優れたヘマタイト粒子を工業的、経済的に有利に得ることを技術的課題とする。

【0012】

【課題を解決する為の手段】 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0013】 即ち、本発明は、ヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液に配位能を有するキレート剤を添加し、pH 7以上で混合攪拌した後、濾別、水洗することからなるヘマタイト粒子粉末の製造法である。

【0014】 次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

【0015】本発明におけるヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液は、前出公知方法により得ることができ、この反応母液は強酸性であることにより未反応のFe³⁺が溶解している。

【0016】本発明における配位能を有するキレート剤としては、酒石酸、クエン酸、これらの塩及びトリエタノールアミン等を使用することができる。

【0017】配位能を有するキレート剤の添加量は、反応母液中の未反応のFe³⁺に対しモル比で3~10である。3未満の場合には、Fe³⁺又は水酸化第二鉄コロイドを溶解することが困難である。10を越える場合にも、Fe³⁺又は水酸化第二鉄コロイドを溶解することはできるが、必要以上に添加する意味がなく、かえってキレート剤の水洗除去が必要となり、用途によっては、残存キレート剤が悪影響を及ぼすことになる。

【0018】本発明における強酸性反応母液は、アルカリ性水溶液を添加してpH7以上に調整する必要がある。pH7未満の場合には、単分散状態にあるヘマタイト粒子の凝集が不十分であり、濾別が困難である。

【0019】アルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム等を使用することができる。

【0020】本発明における反応母液のpH調整と反応母液へのキレート剤の添加とは、いずれが先でも又は同時にあってもよい。

【0021】本発明における混合攪拌は、機械攪拌、空気攪拌等通常の方法で行えばよい。

【0022】本発明における濾別、水洗は、濾布を用いる常法によって行うことができる。

【0023】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、ヘマタイト粒子が単分散状態で生成している強酸性反応母液に配位能を有するキレート剤を添加し、pH7以上で混合攪拌した場合には、単分散状態にあるヘマタイト粒子を凝集させることができるとともに常法による濾別ができるという事実である。

【0024】この事実について、本発明者は、不純物である水酸化第二鉄を配位能を有するキレート剤によって溶解・除去することができるとともに、アルカリ性水溶液によるpH調整によってヘマタイト粒子のみを凝集させることができることによるものと考えている。

【0025】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

【0026】実施例1

0.4mol/lのβ-FeOOH粒子(比表面積58m²/g)を含むpH5.5の水懸濁液500mlにNaOH水溶液を添加してpH9.0の水性懸濁液を得た。

【0027】上記水性懸濁液にHCl水溶液を添加して得られたβ-FeOOH粒子を含むpH2.0の水性懸

濁液を密閉容器中に入れ、125℃で15時間水熱処理して赤褐色沈殿を生成させた。

【0028】この赤褐色沈殿を含むpH0.9の強酸性反応母液の上澄液を採取し、未反応のFe³⁺を化学分析法により測定した結果、仕込みのFe³⁺に対して7%であった。前記pH0.9の強酸性反応母液に、NaOH水溶液を加えてpH9.0に調整した後、0.1モルの酒石酸ナトリウムを加え(未反応のFe³⁺に対しモル比で7.1に該当する。)、機械的に攪拌しながら1時間放置した。

【0029】この後、赤褐色沈殿をフィルターペーパーNo.5C(東洋漉紙(株)製)を用いて、吸引漉過し、水洗、乾燥させて赤褐色粉末を得た。この粒子粉末の回収率は、仕込みのFe³⁺に対して90%であった。この赤褐色粉末は、X線回折の結果、α-Fe₂O₃であり、透過型電子顕微鏡観察の結果、平均粒子径は0.3μmであり、粒度が均齊で、且つ、個々の粒子が独立した粒子であった。

【0030】実施例2

0.4mol/lのβ-FeOOH粒子(比表面積58m²/g)を含むpH5.5の水懸濁液500mlにNaOH水溶液を添加してpH9.0の水性懸濁液を得た。

【0031】上記水性懸濁液にHCl水溶液を添加して得られたβ-FeOOH粒子を含むpH2.0の水性懸濁液を密閉容器中に入れ、125℃で15時間水熱処理して赤褐色沈殿を生成させた。

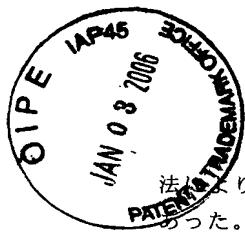
【0032】この赤褐色沈殿を含むpH0.9の強酸性反応母液の上澄液を採取し、未反応のFe³⁺を化学分析法により測定した結果、仕込みのFe³⁺に対して7%であった。前記pH0.9の強酸性反応母液に、NaOH水溶液を加えてpH9.0に調整した後、0.07モルのトリエタノールアミンを加え(未反応のFe³⁺に対しモル比で5に該当する。)、機械的に攪拌しながら1時間放置した。

【0033】この後、赤褐色沈殿をフィルターペーパーNo.5C(東洋漉紙(株)製)を用いて、吸引漉過し、水洗、乾燥させて赤褐色粉末を得た。この粒子粉末の回収率は、仕込みのFe³⁺に対して86%であった。

【0034】実施例3

40 HNO₃の濃度が0.02mol/lであって、Fe³⁺(NO₃)₃の濃度が0.05mol/lである混合水溶液1000mlを密閉容器中に入れ、125℃で15時間水熱処理して赤褐色沈殿を生成させた。

【0035】この赤褐色沈殿を含むpH1.0の強酸性反応母液の上澄液を採取し、未反応のFe³⁺を化学分析



(4)

5

法により測定した結果、仕込みの Fe^{3+} に対して 3 % であつた。前記 pH 1.0 の強酸性反応母液に、 NaOH 水溶液を加えて pH 9.0 に調整した後、0.015 モルの酒石酸ナトリウムを加え（未反応の Fe^{3+} に対しモル比で 1.0 に該当する。）、機械的に攪拌しながら 1 時間放置した。

【0036】この後、赤褐色沈澱をフィルターペーパー No. 5 C（東洋濾紙（株）製）を用いて、吸引濾過し、水洗、乾燥させて赤褐色粉末を得た。この粒子粉末の回収率は、仕込みの Fe^{3+} に対して 80 % であった。この赤褐色粉末は、X線回折の結果、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、透過型電子顕微鏡観察の結果、平均粒子径は 0.5 μm であり、粒度が均齊で、且つ、個々の粒子が独立した粒子であった。

特開平 7-89732

6

【0037】比較例 1

実施例 1 と同様にして得られた赤褐色沈澱を含む pH 0.9 の強酸性反応母液を、そのままフィルターペーパー No. 5 C（東洋濾紙（株）製）を用いて、吸引濾過し、水洗、乾燥させて赤褐色粉末を得た。ヘマタイト粒子粉末の回収率は仕込みの Fe^{3+} に対して 40 % であった。

【0038】

【発明の効果】本発明に係るヘマタイト粒子粉末の製造法によれば、前出実施例に示す通り、単分散状態にあるヘマタイト粒子粉末を反応母液から容易に回収して収率を向上させることができるので、分散性に優れたヘマタイト粒子粉末を工業的、経済的に有利に得ることができる。